

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**WEST**

Generate Collection

Print

L16: Entry 1 of 16

File: JPAB

Sep 2, 1998

PUB-NO: JP410233530A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10233530 A

TITLE: GALLIUM NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

PUBN-DATE: September 2, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NISHIO, JOSHI

FUJIMOTO, HIDETOSHI

ITAYA, KAZUHIKO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOSHIBA CORP

APPL-NO: JP09035775

APPL-DATE: February 20, 1997

INT-CL (IPC): H01 L 33/00; H01 S 3/18

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the characteristic deterioration of a p-type gallium nitride layer by adjusting the magnesium concentration distribution in a magnesium-doped second layer so that the magnesium concentration may become the highest in the vicinity of the interface with a zinc-doped first layer.

SOLUTION: A wafer is partially removed downward to a magnesium-doped second n-type GaN layer 23 by performing reactive ion etching using an SiO<sub>2</sub> mask by deciding the etching condition based on the distance to the layer 23 from a zinc-doped first p-type GaN layer 33 which is formed on the uppermost surface of the wafer. The magnesium concentration distribution in the layer 23 is adjusted so that the magnesium concentration may become the highest in the vicinity of the interface with the first p-type GaN layer 33. Therefore, a semiconductor light emitting element can be obtained, because the characteristic deterioration of the p-type GaN layer 33 can be prevented.

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-233530

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) IntCl<sup>5</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-35775

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月20日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 西尾 謙司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 藤本 英俊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 板谷 和彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

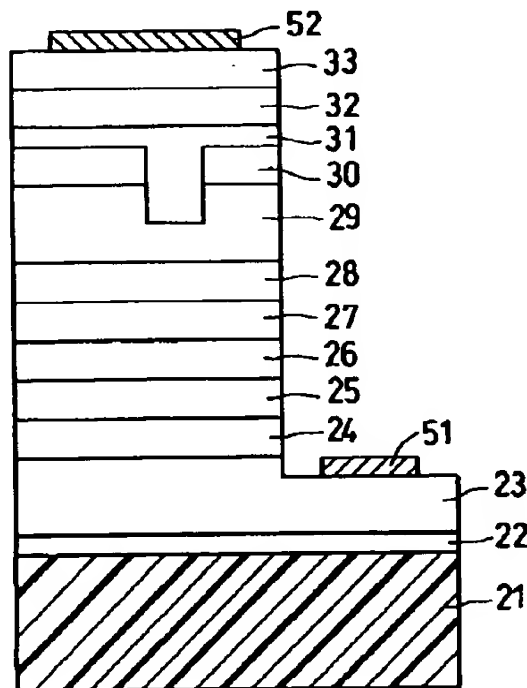
(74) 代理人 弁理士 外川 英明

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 窒化ガリウム系半導体発光素子では、p型不純物量を高くすると特性劣化を防げず、少なくすると動作電圧、発振閾値の上昇、効率の悪化という相反する問題がある。

【解決手段】 亜鉛またはベリリウムを含む合金、積層構造、または単体をp型電極材料として採用するとともに、窒化ガリウム系積層構造の最表面に亜鉛が添加されて成る第1の層を有し、当該第1の層に隣接して前記亜鉛濃度よりも高い濃度のマグネシウムの添加された第2の層を具備し、当該第2の層に隣接してマグネシウム濃度が第2の層よりもマグネシウム濃度が低く添加された第3の層を具備すると共に、前記マグネシウムの添加された第2の層の中でのマグネシウム濃度分布は、前記亜鉛の添加された第1の層との界面近傍で最もマグネシウム濃度が高くなっていることを特徴とする。また、上記第2の層と第3の層との界面近傍に、マグネシウム濃度の極大点を有することを特徴とする。また、亜鉛添加層の亜鉛濃度分布は、マグネシウム添加層に近づくにつれて亜鉛濃度が低く設定されていることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛またはベリリウムを含む合金、積層構造、または単体をp型電極材料として用いる半導体発光素子において、窒化ガリウム系半導体積層構造の最表面層に亜鉛が添加されて成る第1の層を有し、当該第1の層に隣接してマグネシウムの添加された第2の層を具備し、当該第2の層に隣接してマグネシウム濃度が第2の層よりもマグネシウムが低く添加された第3の層を具備すると共に、前記マグネシウムの添加された第2の層の中でのマグネシウム濃度分布は前記亜鉛の添加された第1の層との界面近傍で最もマグネシウム濃度が高くなっていることを特徴とする窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項2】 請求項1記載の半導体発光素子において、第2の層と第3の層との界面近傍に、マグネシウム濃度の極大点を有することを特徴とする窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項3】 請求項1記載の半導体発光素子において、第1の層の亜鉛濃度は第2の層との界面付近で低くなっていることを特徴とする窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項4】 請求項1、2および3記載の半導体発光素子における窒化ガリウム系半導体積層構造は有機金属気相成長法により作成されることを特徴とする窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項5】 請求項1あるいは請求項2記載の半導体発光素子において、マグネシウム濃度の分布を形成するための手段としてイオン注入を用いることを特徴とする窒化ガリウム系半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化ガリウム系半導体発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒素を含むIII-V族化合物半導体の一つである窒化ガリウムは、バンドギャップが3.4eVと大きく、また直接遷移型であることから、短波長発光素子用材料として関心が高まっている。さらに、窒化インジウムとの合金化などによって形成される窒化ガリウム系材料は、バンドギャップを広い範囲で制御できることから、オレンジから紫外までの発光素子を作成するための材料として注目されている。

【0003】発光素子用の基板としては、窒化ガリウム系材料の成長のための高い温度においても安定で、しかも窒化ガリウム系材料との格子定数差の小さい材料が求められる。有機金属気相成長法(MOCVD法)では、比較的良好な表面が得られ、かつ直径2インチ級のウェーハ入手が容易なサファイアが、素子形成基板として広く用いられている。しかし、サファイア基板を用いた場合には、窒化ガリウムとの格子不整合が16%程度もあ

るために、島状に成長しやすい。また、このような薄膜中の転位密度は $10^{10}\text{cm}^{-2}$ 程度あって、発光効率が低く、動作電圧が高く、歩留まりも十分ではなかった。

【0004】例えば、サファイア基板の上に作成される窒化ガリウム系発光ダイオードで、発光波長が520nmのものは、20mAの条件で発光効率は外部量子効率で6%、動作電圧は5V、寿命40mA通電条件では1000時間での不良発生率が25%であり、さらなる発光効率の上昇、動作電圧の低減、長寿命化が望まれている。

【0005】一方、レーザーダイオードは特に通電劣化が深刻な問題であり、未だ実用に供せるレベルには至っていない。通電によって素子が劣化する主な原因は、p型層の電気抵抗が高いために素子の動作電圧が高く、発熱によって電極劣化が進むためであると考えられている。しかしながら、単純にp層の電気抵抗を下げるためにp型不純物として添加され不純物量を増加させるだけでは、当該不純物種が素子作成工程での熱処理あるいは通電中に拡散し、ひどい場合には添加不純物種が活性層まで達してしまい寿命の長い素子を得ることを妨げる要因となる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように従来、窒化ガリウム系半導体発光素子ではp型層において不純物濃度を十分高く添加すると添加不純物の異常拡散が起こる等によって劣化が加速され、逆に添加量を減らすと動作電圧が高くなり発光ダイオードでは発光効率の低下の原因となり、レーザーダイオードでは発振閾値が高くなってしまおうという相反する問題が存在するため、発光効率が低く、動作電圧が高く、寿命が短いという問題を解決できていなかった。

【0007】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、窒化ガリウム系のp型層の特性劣化を防ぐことができ、かつ発光効率の向上、動作電圧の低減化及び長寿命化をはかり得る窒化ガリウム系半導体発光素子を高歩留まりで提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、次のような構成を採用している。即ち本発明は、半導体発光素子において、亜鉛またはベリリウムを含む合金、積層構造、または単体をp型電極材料として採用すると共に、窒化ガリウム系半導体積層構造の最表面層に亜鉛が添加されて成る第1の層を有し、当該第1の層に隣接してマグネシウムの添加された第2の層を具備し、当該第2の層に隣接してマグネシウム濃度が第2の層よりもマグネシウムが低く添加された第3の層を具備すると共に、前記マグネシウムの添加された第2の層の中でのマグネシウム濃度分布は前記亜鉛の添加された第1の層との界面近傍で最もマグネシウム濃度が高く

なっていることを特徴とする窒化ガリウム系半導体発光素子である。また、本発明は、上記第2の層と第3の層との界面近傍に、マグネシウム濃度の極大点を有することを特徴とし、第1の層の亜鉛濃度は第2の層との界面近傍で低くなっていることを特徴とする。

【0009】本発明で用いる窒化ガリウム系半導体のp型不純物であるマグネシウムは、正孔濃度をマグネシウム濃度で割った値、すなわち活性化率が1%程度と極めて低い。従って、十分に低い比抵抗のp型層を実現するためには、非常に多量のマグネシウムを添加しなければならない。本発明者等の行った実験では、所望のキャリア濃度を得ようと多量のマグネシウム原料を供給して窒化ガリウムの成長を行うと、過剰なマグネシウムに起因すると考えられる表面状態の荒れが見られてくる。

【0010】こうなると、p型オーム性電極薄膜を真空蒸着法によって付けようとしても、密着性に乏しい膜しか得られず、発光素子として使用に耐える電極の形成ができない。表面状態の荒れが許容できる程度のマグネシウム添加量では、キャリア濃度が十分に高くないので、いくら電極薄膜の密着性が向上しても電極部での電圧降下が非常に高く、素子の動作電圧を引き上げる要因となる。この様な状態で通電を続けると、電極部に高い電圧が印加され続けるので、電極の劣化が進みやすく、長寿命の動作を阻害する。

【0011】一方、亜鉛は活性化率がマグネシウムと同程度に悪いが、本発明者等の行った実験では、マグネシウムで表面荒れが起こる量と同じだけ亜鉛を添加しても表面荒れが起こらない結晶成長ができる。すなわち、亜鉛の方が多く窒化ガリウムに添加できるという傾向をつかんでいる。イオン注入によるp型不純物の添加を行う場合も同様の傾向があり、マグネシウムを多く注入しすぎた場合には相分離が起きてしまう弊害が起こる。

【0012】しかしながら、亜鉛はマグネシウムに比べて遥かに拡散が大きい。更に通電時に拡散が進むようであり、p型電極とのオーム性接触のために最表面層に亜鉛添加の窒化ガリウム層を具備する構造の素子でも、2次イオン質量分析で素子の表面から深さ方向の元素分析を行った結果、数 $\mu\text{m}$ 下の活性層まで亜鉛は達してしまう（もちろん結晶成長時には活性層に亜鉛は添加していない）ことが明らかになっている。この様な素子では活性層に十分キャリアを注入することができず、発振に至らなかったり、たとえ発振しても非常にしきい電流密度が高くなってしまふ、あるいは寿命が非常に短い。

【0013】以上のように、マグネシウムと亜鉛はそれぞれ一長一短あり、それぞれの長所を生かす検討を本発明者等は鋭意進める中で、色々の層の組み合わせを作り、各種特性を測定する中で、マグネシウム添加層の存在が亜鉛の拡散をかなり抑制する効果が発見された。この結果は、マグネシウムの添加量が多いほど大きいことが分かった。すなわち、マグネシウムの高濃度に存在す

る部分は、隣接する亜鉛添加層の亜鉛濃度よりもマグネシウム濃度が高い場合には、亜鉛にとって拡散の障壁として働き、従って、亜鉛の拡散は驚くほどに阻害されることを見出した。

【0014】この性質を更に確かめるために、マグネシウムの添加の手段としてイオン注入法を選択して亜鉛濃度より高いマグネシウム濃度の領域が亜鉛添加層よりも深い部分に形成されるようにマグネシウムイオンを窒化ガリウムに打ち込んだ。この時の亜鉛添加層の直下の層には、あらかじめマグネシウムを少量しか添加しない窒化ガリウム層を気相成長で形成しておいた。この様な試料を熱処理し、亜鉛とマグネシウムの拡散の様子を調べたが、窒化ガリウム成長中にマグネシウム原料を流しながら成長した試料との有意差は見られなかった。

【0015】また、表面状態を悪化させずに高いキャリア濃度を得るためには、高い添加量でも薄い膜にすればよいことが本発明者等の実験事実として分かっている。すなわち、電極材料と良好なオーム性を示す接触を得るためには、より高いキャリア濃度が表面の荒れを伴わない必要であるから、最表面には表面の荒れを伴わないぎりぎりの濃度の亜鉛を添加した窒化ガリウムを薄く形成し、この層の下には亜鉛を下に拡散させないための高濃度マグネシウム添加の窒化ガリウム層を形成し、更に、その下にはマグネシウムの添加量の少ない窒化ガリウム層を形成することで活性層へのマグネシウムの拡散を抑制することでブレイクダウンを抑止する。有機金属気相成長法でマグネシウム添加層を成長する場合、高濃度の亜鉛添加層をマグネシウム添加層の上に成長させるためには成長時間を切りつめて、薄膜の厚みを制御することになるが、その場合マグネシウムのメモリ効果が残るためにマグネシウム濃度の下がりきらない状態で高濃度の亜鉛を添加することになり、上述した表面状態の荒れが起こりやすくなる。これを更に改善するためには、マグネシウム添加層の直上では低濃度の亜鉛添加層をある程度時間をかけて成長させ、マグネシウムが無視できる程度に切れてから亜鉛添加層の亜鉛添加量を最表面で最大になるようにまで成長を行うと、亜鉛添加層の成長時間をゆっくりかけられるので表面状態の劣化が発生する確率および頻度が著しく低減するので、p型添加物濃度分布の状態を安定して得ることができる。

【0016】これらの構成によって初めて亜鉛またはベリリウムとマグネシウムのそれぞれの持つ問題点を解決し、むしろそれぞれの利点として引き出すことが可能になる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細を図示の実施形態によって説明する。

（第1の実施形態）図1に本実施形態に用いた有機金属気相成長装置の概略構造を示す。11は石英製の成長容器でありガス導入口12から原料ガスを供給し、ガス排

出口13よりガスを排出する構成になっている。グラフィット性のサセブタ14は高周波加熱装置15によって加熱され、サセブタ14の温度は、W熱電対16によって測定及び制御される。基板17はサセブタ14の上に直接置かれ、加熱される構成を取っている。

【0018】このような構成の気相成長装置を用いて、次のようにレーザダイオードの作製を行った。図2に、工程断面図を示す。ガス導入口12から水素を供給しながら高周波加熱装置15に通電を開始し、サセブタ14の上に置いたサファイア基板21を加熱し、熱電対16の指示が1200℃になるように調整した。以下、熱電対16の指示を単に温度と称する。この温度で10分保持してから温度を600℃まで下げ、安定したところでトリメチルガリウム（以下TMGと略する）とトリメチルアルミニウム（以下TMAと略する）およびアンモニアガスの供給を開始し、GaAlNバッファ層22の成長を30nm行った。TMGとTMAの供給を停止し、温度を1200℃に再上昇させた。

【0019】次いで、水素で希釈したシランガスとTMGの供給を開始し、珪素添加のn型Ga<sub>0.9</sub>N層23を4μm成長した。その後、TMAを追加供給することによって、珪素添加のn型Ga<sub>0.9</sub>AlN層24を0.3μm成長した。TMAの供給を停止して引き続いてn型Ga<sub>0.9</sub>N層25を0.1μm成長した。TMG、シランの供給を停止した後、温度を800℃まで下げ、安定してからTMGとTMIを供給し、もう1系統用意したTMGとTMIのラインを用いて多重量子井戸5ベアからなる活性層26を作成した。TMIの供給を停止してから温度を1200℃に戻し、安定した所でビスシクロペンタジエニルマグネシウム（以下Cp<sub>2</sub>Mgと略する）を供給してマグネシウム添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層27を0.1μm成長させた。続いてTMAを追加供給してp型Ga<sub>0.9</sub>AlN層28を0.3μm成長させた。続いて、TMAの供給を停止してそのままマグネシウム添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層29を1μm成長させた。その後、Cp<sub>2</sub>Mgの供給を停止すると同時に水素で希釈したシランガスを供給してn型のGa<sub>0.9</sub>N30を0.1μm成長した。

【0020】その後、TMGとシランガスの供給停止、高周波加熱装置15への通電を停止した。温度が350℃まで下がったところでアンモニアの供給を停止した。以上のようにして得られたウェーハをSiO<sub>2</sub>をマスクに用いた反応性イオンエッチングによってウェーハの一部をマグネシウム添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層29まで掘った。

【0021】続く工程につき図3を参照しながら説明する。SiO<sub>2</sub>マスクを弗化水素酸で取り除いた後、もう一度有機金属気相成長装置の中に導入し、今度はアンモニアを流したままで高周波加熱装置15による加熱を開始して、1200℃で安定したところでTMGとCp<sub>2</sub>Mgを供給し、但しこの時のCp<sub>2</sub>Mg量は先に成長したp型Ga<sub>0.9</sub>N層29の時と同じ量でまず1μm成長さ

せ、掘った穴を埋める層31を成長した。続いてCp<sub>2</sub>Mgを急に3倍の量に増やしてから徐々に先のp型Ga<sub>0.9</sub>N層29を成長させた時の2倍まで減らしたp型Ga<sub>0.9</sub>N層32を0.1μm成長した。この最後の2秒でCp<sub>2</sub>Mgを先のp型Ga<sub>0.9</sub>N層29を成長させた時の3倍まで増やしてから急にCp<sub>2</sub>Mgの供給を停止した。その時同時にジメチル亜鉛（以下DMZと略する）を供給し、亜鉛添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層33を0.1μm成長した。

【0022】その後、TMGとDMZの供給を停止し、高周波加熱装置15への通電を停止した。温度が850℃まで下がったところでアンモニアの供給を停止した。以上のようにして得られたウェーハは図3に示すような構造になっていることを、断面電子顕微鏡観察によって確認した。また、このウェーハは、2次イオン質量分析によって亜鉛添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層33を最表面として深さ方向の添加不純物の濃度分布を測定した。この結果を図4に示す。図4からも明らかなように、亜鉛、マグネシウム等の不純物分布が設計通りできていることが確認された。

【0023】次に上述のごとく断面電子顕微鏡観察によって確認した最表面からn型Ga<sub>0.9</sub>N層23までの距離を基にしてエッチング条件を決定し、SiO<sub>2</sub>をマスクに用いた反応性イオンエッチングによってウェーハの一部をマグネシウム添加のn型Ga<sub>0.9</sub>N層23まで掘った。

【0024】次の工程は図5を用いて説明する。次にn型用のTiとAlの合金51を蒸着した。p型Ga<sub>0.9</sub>N層33上のSiO<sub>2</sub>マスクを弗化水素で除去し、n型Ga<sub>0.9</sub>N層23上の前記TiとAlとの合金の上にSiO<sub>2</sub>マスクを付けてから亜鉛とAuの合金52を蒸着して、SiO<sub>2</sub>マスクを取り除いた後800℃で10分間窒素雰囲気中で熱処理を行うことでn型、p型共にオーム性電極特性を得た。

【0025】以上のようにして作成した半導体レーザは、室温で特性の測定を実施したところ、5.0Vの電圧下で75mAの電流が流れ、連続発振していることを確認した。この状態で連続で試験を続行し、発振が停止するまでの寿命を測定した。寿命を測定した素子は全数で200個であったが、1000時間の寿命を示した素子は132個であり、本発明の方法を用いない場合は1枚のサファイア基板上に数多く作成された素子の内、連続発振する素子は1個だけであり、その時7V、90mAで室温にて連続発振していたが、寿命は1時間以内であったことに比べて格段の進歩が確認できた。

【0026】このように本実施形態によれば、レーザの室温連続発振の動作電圧、電流値の低減が図られることはもちろんのこと、寿命を飛躍的に向上させることができる。

【0027】（第2の実施形態）次に、第1の実施形態で述べたp型Ga<sub>0.9</sub>N層32中へのマグネシウムの分布につき変形した実施形態を示す。

【0028】p型Ga<sub>0.9</sub>N層32以外の工程は全く同じとした。p型Ga<sub>0.9</sub>N層32を成長させる時は、急に掘った穴を埋める層31成長時の3倍のCp<sub>2</sub>Mg量に増やしてから徐々に先のp型Ga<sub>0.9</sub>N層29を成長させた時の流量まで減らしたp型Ga<sub>0.9</sub>N層32を0.1μm成長した。急にCp<sub>2</sub>Mgの供給を停止したその時、同時にジメチル亜鉛（以下DMZと略する）を供給し、亜鉛添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層33を0.1μm成長した。このようにして作成したウェーハの2次イオン質量分析を行い、亜鉛添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層33を最表面として深さ方向の添加不純物の濃度分布を測定した。この結果を図6に示す。図6からも明らかなように、亜鉛、マグネシウム等の不純物分布が設計通りできていることが確認された。この様なマグネシウム濃度分布を持っているウェーハを第1の実施形態記載の方法でレーザを作成し、特性測定と寿命測定を行った。動作電圧は5.2Vという値であり、ほとんど第1の実施形態に記載のレーザ素子と遜色のない素子が得られた。但し、寿命は第1の実施形態記載の素子に比べて2割程度歩留まりが低かったものの、本発明の方法を用いない場合に比べて格段の進歩が確認できた。

【0029】（第3の実施形態）次に、第1の実施形態および第2の実施形態で述べたp型Ga<sub>0.9</sub>N層32中へのマグネシウムの分布につき更に変形した実施形態を示す。

【0030】p型Ga<sub>0.9</sub>N層32以外の工程は全く同じとした。p型Ga<sub>0.9</sub>N層32を成長させる時は、掘った穴を埋める層31成長時の3倍のCp<sub>2</sub>Mg量に急に増やし、p型Ga<sub>0.9</sub>N層32を0.1μm成長した。急にCp<sub>2</sub>Mgの供給を停止したその時、同時にジメチル亜鉛（以下DMZと略する）を供給し、亜鉛添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層33を0.1μm成長した。このようにして作成したウェーハの2次イオン質量分析を行い、亜鉛添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層33を最表面として深さ方向の添加不純物の濃度分布を測定した。この結果を図7に示す。図7からも明らかな様に、亜鉛、マグネシウム等の不純物分布が設計通り出来ていることが確認された。この様なマグネシウム濃度分布を持っているウェーハを第1の実施形態記載の方法でレーザを作成し、特性測定と寿命測定を行った。動作電圧は5.0Vという値であり、ほとんど第1の実施形態に記載のレーザ素子と遜色の無い素子が得られた。但し、寿命は第1の実施形態記載の素子に比べて1割程度歩留まりが低かったものの、本発明の方法を用いない場合に比べて格段の進歩が確認できた。

【0031】（第4の実施形態）第1から第3の実施形態記載の構造、特にマグネシウム濃度の分布を実現するために、掘った穴を埋める層31以降の再成長を行なう際、結晶成長の時点では一定量のCp<sub>2</sub>Mgを流しておき、成長容器11から取り出した後にマグネシウムのイオン注入を行った。加速電圧およびドーズ量は、別途あ

らかじめ系統的に行った実験によって第1から第3の実施形態記載のそれぞれのマグネシウム濃度分布になるような条件を抽出しておいた。注入イオンの活性化熱処理が必要である点を除けば、マグネシウム濃度分布、レーザ特性に差異は見出せなかった。

【0032】（第5の実施形態）第1から第4の実施形態記載の構造の内、バッファ層22とn型Ga<sub>0.9</sub>N層23との間に無添加Ga<sub>0.9</sub>Nを挟んだ構造を作成し比較を実施した。その結果、大まかな特性にはほとんど影響が見られなかったが、成長終了した積層構造の最表面の面状態は、当該無添加Ga<sub>0.9</sub>N層を挟まなかった場合に比べて有意に鏡面の度合いが良く、平坦性が高まっていた。従って、本発明の効果をj得るために必須ではないにしても、無添加Ga<sub>0.9</sub>N層を挟むことは望ましい。

【0033】（第6の実施形態）第1から第5の実施形態記載の構造の内、バッファ層22をGa<sub>0.9</sub>Nとした構造を作成したが、Ga<sub>0.9</sub>AlNをバッファ層に用いた場合と遜色の無い特性が得られた。特に第4の実施形態で述べた無添加Ga<sub>0.9</sub>N層を挟んだ構造においてはバッファ層22をGa<sub>0.9</sub>Nにした方が、製造終了後にX線解析をおこなったロッキングカーブ測定での半値幅が狭く良質のGa<sub>0.9</sub>Nが出来ていることが暗示された。但し、素子特性を向上させる効果は見られなかった。

【0034】（第7の実施形態）これまで、製造する素子として半導体レーザを例に取り説明してきたが、次に発光ダイオードの製造工程につき説明する。結晶成長に用いた有機金属気相成長装置は図1に示すものが概略構造図である。

【0035】図8に、工程断面図を示す。ガス導入口12から水素を供給しながら高周波加熱装置15に通電を開始し、サセプタ14の上に置いたサファイア基板81を加熱し、熱電対16の指示が1200℃になるように調整した。以下、熱電対16の指示を単に温度と称する。この温度で10分保持してから温度を600℃まで下げ、安定したところでトリメチルガリウム（以下TMGと略する）とアンモニアガスの供給を開始し、Ga<sub>0.9</sub>Nバッファ層82の成長を40nm行った。TMGの供給を停止し、温度を1200℃に再上昇させた。

【0036】次いで、水素で希釈したシランガスとTMGの供給を開始し、珪素添加のn型Ga<sub>0.9</sub>N層83を4μm成長した。TMGとシランガスの供給を停止した後、温度を800℃まで下げ、安定してからTMGとTMIを供給し、InGa<sub>0.9</sub>Nの活性層84を作成した。TMIの供給を停止すると共に昇温を開始し、温度を1200℃に戻し、安定した所でCp<sub>2</sub>Mgを供給してマグネシウム添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層85を1μm成長させた。続いて、Cp<sub>2</sub>Mgの供給を増加してそのままマグネシウム多量添加のp型Ga<sub>0.9</sub>N層86を0.1μm成長させた。その後、Cp<sub>2</sub>Mgの供給を停止すると同時にDMZの供給を開始し、亜鉛添加のGa<sub>0.9</sub>N層87を0.2μm成長

した。

【0037】その後、TMGとDMZの供給を停止し、高周波加熱装置15への通電を停止した。温度が800℃まで下がったところでアンモニアの供給を停止した。このウェーハは、2次イオン質量分析によって亜鉛添加のp型Ga<sub>0.99</sub>N層87を最表面として深さ方向の添加不純物の濃度分布を測定した。この結果を図9に示す。図9からも明らかな様に、亜鉛、マグネシウム等の不純物分布が設計通り出来ていることが確認された。次に上述のごとく断面電子顕微鏡観察によって確認した最表面から

n型Ga<sub>0.99</sub>N層83までの距離を基にしてエッチング条件を決定し、SiO<sub>2</sub>をマスクに用いた反応性イオンエッチングによってウェーハの一部をマグネシウム添加のn型Ga<sub>0.99</sub>N層83まで掘った。

【0038】次の工程は図5を用いて説明する。次にn型用のTiとAlの合金51を蒸着した。p型Ga<sub>0.99</sub>N層87上のSiO<sub>2</sub>マスクを弗化水素酸で除去し、n型Ga<sub>0.99</sub>N層83上の前記TiとAlとの合金の上にSiO<sub>2</sub>マスクを付けてから亜鉛とAuの合金52を蒸着して、SiO<sub>2</sub>マスクを取り除いた後800℃で10分間窒素雰囲気

中で熱処理を行うことでn型、p型共にオーム性電極特性を得た。

【0039】以上のように作成した半導体発光素子の断面を電子顕微鏡で観察したところ、各層共に設計通りの膜厚が実現されていた。また、光学特性を測定したところ、発光波長のピークは420nmであり、20mA電流を流すのに2.0Vという低い電圧で良く、また、発光効率は外部量子効率で13.4%と非常に高い効率とが実現できた。40mAにて、この発光ダイオードの寿命試験を行ったところ、1000時間経過後の不良率は1%以下であり、長寿命化がはかられていることが確認された。

【0040】(第8の実施形態)第1から第6の実施形態に記載した最表面のp型亜鉛添加窒化ガリウム層の成長時には、その直前のマグネシウム添加窒化ガリウム層の成長が終了し、DMZの供給を開始する訳だが、まず少量のDMZを流しながら窒化ガリウムを成長し、マグネシウムのメモリ効果が薄まる約6分後にDMZの流量を増加開始させ、表面荒れの発生する限界温度近くまで増加させたところで一定量を供給するようにした。この様な製造方法を採用したところ、良品歩留まりが第1から第6の実施形態に記載した製造方法に比べて倍以上に向上した。これは、最表面の平坦性が著しく改善されたことに対応した結果であると解釈している。

【0041】これまで述べてきた各実施形態では、p型電極材料として亜鉛と金の合金を例に取って説明してきたが、亜鉛またはベリリウムを含む合金、積層構造、または単体であれば同様の接触抵抗値が得られ、オーム性も同等であった。半導体レーザ素子を製造する場合でも、発光ダイオードを製造する場合においても変わりは

無かった。

【0042】これまで述べてきた各実施形態では、n型電極材料としていくつかの例を挙げたが、同等以上のオーム性と接触抵抗の値を示す電極材料及び熱処理方法があれば良く、種々変形して実施することができる。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、亜鉛濃度よりも高いマグネシウム濃度層の存在によって亜鉛の拡散は無視できる程度に抑制され、従ってp型不純物濃度を後の熱処理工程での拡散を危惧することなく多量に添加することができるのでp型電極部分での電圧降下が著しく低下できる。従って、p型電極付近での発熱が抑えられ、p型層を中心とする劣化の様子が従来の素子に比べて飛躍的に改善される。従って、長寿命の半導体発光素子を実現することが可能になる。また、高濃度亜鉛添加しても最表面の荒れが抑えられるので平坦性が向上し、良品歩留まりが著しく向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施形態に用いた有機金属気相成長装置の概略構成を示す図。

【図2】第1の実施形態に係わる半導体レーザ素子の製造工程を示す図。

【図3】第1の実施形態に係わる半導体レーザ素子の製造工程を示す図であり、図2に続く工程を示す図。

【図4】第1の実施形態に係わる半導体レーザ素子の分析結果を示す図。

【図5】第1の実施形態に係わる半導体レーザ素子の製造工程を示す図であり、図3に続く工程を示す図。

【図6】第2の実施形態に係わる半導体レーザ素子の分析結果を示す図。

【図7】第3の実施形態に係わる半導体レーザ素子の分析結果を示す図。

【図8】第6の実施形態に係わる発光ダイオードの製造工程を示す図。

【図9】第6の実施形態に係わる発光ダイオードの分析結果を示す図。

【符号の説明】

- 11…成長容器
- 12…ガス導入口
- 13…ガス排出口
- 14…サセプタ
- 15…高周波加熱装置
- 16…W熱電対
- 17、21、81…基板
- 22、82…バッファ層
- 23、25、30、83…n型Ga<sub>0.99</sub>N層
- 24…n型Ga<sub>0.99</sub>AlN層
- 26、84…活性層
- 27…p型Ga<sub>0.99</sub>N層
- 28…p型Ga<sub>0.99</sub>AlN層



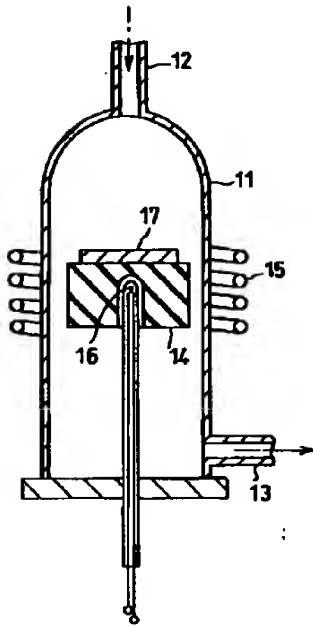
11

29、31、85…マグネシウム添加のp型Ga<sub>0.5</sub>N層  
 32…マグネシウム添加量の少ないp型Ga<sub>0.5</sub>N層  
 33、87…亜鉛添加のp型Ga<sub>0.5</sub>N層

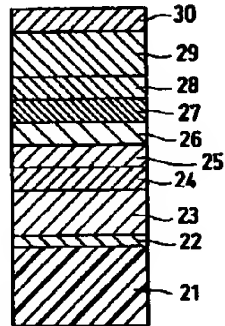
12

51…チタンとアルミニウムの合金  
 52…亜鉛と金の合金  
 86…マグネシウム添加量の多いp型Ga<sub>0.5</sub>N層

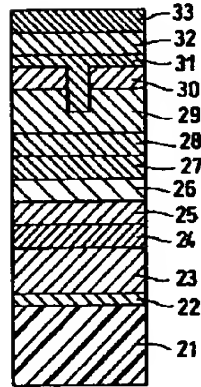
【図1】



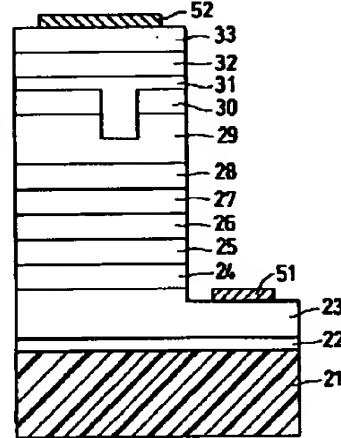
【図2】



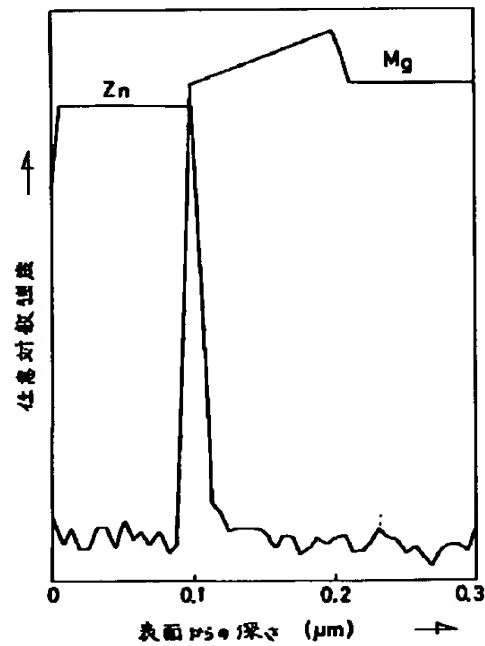
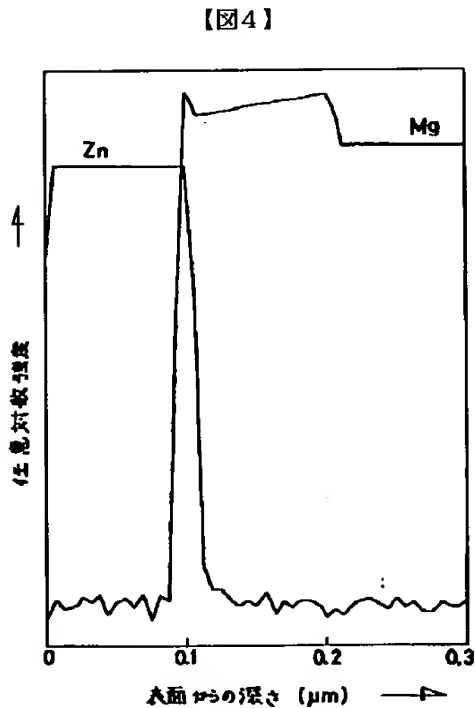
【図3】



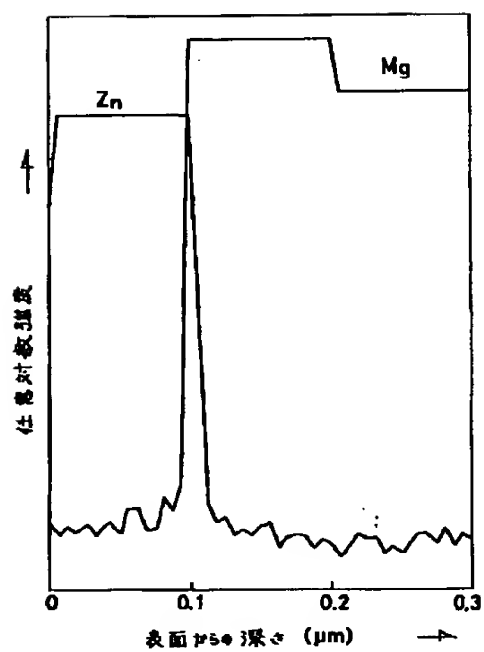
【図5】



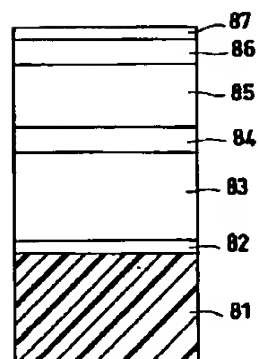
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

